

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Соловйова Тетяна Олександрівна



УДК 621.762:669.018.45

**ВПЛИВ МІКРОСТРУКТУРИ ТА НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНОГО
СТАНУ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ
СИСТЕМ $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2\text{-Cu(Al)}$**

Спеціальність 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Науковий керівник: Чл.-кор. НАН України, доктор технічних наук, професор **Лобода Петро Іванович**
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
декан інженерно-фізичного факультету

Офіційні опоненти: Доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Баглюк Геннадій Анатолійович,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України, заступник директора з наукової роботи

Доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Саввакін Дмитро Георгійович,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН
України, провідний науковий співробітник відділу
фізики міцності і пластичності неізотропних сплавів

Захист відбудеться "26" червня 2018 року о 11 годині 00 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.12 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корп. №9, ауд.203.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці імені Г.І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, НТБ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Автореферат розісланий "26" травня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.12
кандидат технічних наук, доцент



О.В. Степанов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Наукомісткі виробництва серед яких літако- та автомобілебудування, аерокосмічна техніка, медичне обладнання потребують матеріалів із високими фізико-механічними та електрофізичними властивостями здатних працювати в умовах підвищених температур, динамічних навантажень та інтенсивного зношування.

Сполуки металів з бором - бори́ди - представляють важливий клас неорганічних тугоплавких сполук, з високими значеннями теоретичної міцності, хімічною стійкістю в різних агресивних середовищах, а також металопоподібністю, що виражається в їх високій електро- і теплопровідності. Але бори́ди крихкі, і тому вимагають підвищення їх міцності. Одним із відомих механізмів зміцнення крихких матеріалів, що дозволяє в десятки разів підвищити значення міцності зберігши при цьому величину твердості є армування керамічної матриці монокристалічними керамічними волокнами. У роботах J. L. Lorca, V.M. Orera, П.І. Лободи, Ю.І. Богомола, Ю.Б. Падерно, В.Б. Філіпова, Y. Waku, N. Nakagawa, H.Deng та ін. показано, що армовані керамічні матеріали з найбільш регулярним розташуванням волокон отримують спрямованою кристалізацією розплавів евтектичних сплавів. Керамічні композити (наприклад, систем Mo-Si-B, LaB₆-MeB₂, B₄C-MeB₂) завдяки їх високій твердості (25-35 ГПа), міцності (1500 МПа), модулю пружності (300-500 ГПа) та температурі плавлення (понад 2450°C) здатні працювати в умовах термомеханічних навантажень до температур 1600°C, і за термічною стабільністю структури суттєво перевищують традиційні інструментальні матеріали типу твердих сплавів та конструкційні із суперсплавів.

Дослідженнями щодо формування структури під час спрямованої кристалізації із розплавів та властивостей евтектичних сплавів встановлено вплив кінетичних параметрів процесу зонної плавки, природи матеріалів і кристалографічної орієнтації матричної фази на розмір та кількість волокон, регулярність їх розташування, чистоту та структурну досконалість отриманих композитів. З'ясовано взаємозв'язок між хімічним складом, структурно-геометричними характеристиками композитів та їх механічними властивостями в широкому інтервалі температур. Проте природа підвищення твердості, тріщиностійкості, міцності керамічних спрямовано закристалізованих матеріалів залишається не до кінця з'ясованою через відсутність відомостей про вплив нерівноважних умов кристалізації на їх фазовий та структурний стан, який формується в умовах значних температурних градієнтів. Немає пояснення підвищення міцності і пластичності керамічних композитів LaB₆-MeB₂ при високотемпературних дослідженнях на розтяг, що не дозволяє керувати їх характеристиками.

Механічні властивості композиційних матеріалів залежать від фізико-механічних властивостей фазових складових та дефектів їх кристалічної будови. В композиційних матеріалах із волокнистою будовою фази зміцнення дефекти кристалічної структури накопичуються переважно в матричній фазі та на границях розподілу між фазовими складовими. Важливо з'ясувати характеристики цих структурних дефектів і можливість зміцнення міжфазних границь в композитах

різних об'ємних форм. Тому **актуальною** є розробка методів отримання армованих керамічних композитів різних форм та структур, і порівняння їх фазового та структурного стану в залежності від параметрів розроблених методів.

З метою створення нових металокерамічних композиційних матеріалів для виготовлення електродів контактного зварювання з підвищеною міцністю та високою електропровідністю в роботі розглядається можливість створення мідних та алюмінієвих металокерамічних композитів із додаванням порошків евтектичного сплаву системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Отримання і застосування порошкових армованих керамічних композитів в якості зміцнюючої фази в металевих матрицях розширює межі використання цих композитів та відкриває можливість виготовлення деталей складної форми із формуванням ізотропних за структурою та властивостями матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії КПІ ім. Ігоря Сікорського і виконувалася в рамках тем відомчого замовлення: 1. «Створення фізичних основ керування технологічними процесами виготовлення армованих жароміцних металокерамічних матеріалів поліфункціонального застосування» (№ державної реєстрації 0113U002475); 2. Фізика високотемпературної міцності армованих керамічних матеріалів спеціального, функціонального і біомедичного призначення (№ державної реєстрації 0116U003737); 3. Створення принципово нових "гібридних" каркасних матеріалів для підвищення стійкості електродів та продуктивності технології контактного зварювання (№ державної реєстрації 0117U006427).

Мета і задачі дослідження: встановлення впливу мікроструктури, напружено-деформованого стану фазових складових на фізико-механічні властивості армованих керамічних композиційних матеріалів та створення на їхній основі макрогетерогенних композитів із металевою матрицею поліфункціонального застосування.

Відповідно до мети в роботі поставлені такі **задачі**:

- Дослідити вплив кінетичних параметрів процесу кристалізації на формування структури, фазового складу та фізико-механічних властивостей сплавів систем $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$.

- Вивчити вплив накладання механічних коливань під час спрямованої кристалізації на формування структури та властивості евтектичного сплаву системи $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$.

- Визначити величину макронапружень фазових складових керамічного композиту і їх вплив на механічні властивості металокерамічних композиційних матеріалів.

- Вивчити вплив термічної обробки на перерозподіл елементів між фазовими складовими, структурно-геометричні характеристики, механічні властивості та напружено-деформований стан фазових складових спрямовано закристалізованих та порошкових евтектичних сплавів системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ із монокристалічною та полікристалічною матрицями.

- Встановити взаємозв'язок між природою фазових складових, структурною досконалістю та тепловими і пружними властивостями спрямовано закристалізованих композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$.

- Отримати та дослідити структуру та властивості металокерамічних композитів з електропровідними матрицями із алюмінію та міді та частинками порошку армованого керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Встановити вклад границь зерен у величину міцності цих металокерамічних матеріалів.

Об'єкт дослідження – структура і фізико-механічні властивості сплавів системи $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ та металокерамічних композитів на їх основі.

Предмет дослідження – процеси формування мікроструктури, фазового складу, напружено-деформованого стану, властивостей композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ та металокерамічних композитів на їх основі.

Методи дослідження: оптична та скануюча електронна мікроскопія, мікрорентгеноспектральний та рентгенівський аналіз фазового стану, структурної досконалості та кристалографічної орієнтації, дилатометрія, високотемпературні дослідження модуля пружності, стандартні методики випробувань мікротвердості та міцності на стиснення, звукові методи вимірювання пружних характеристик матеріалів.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. З'ясовано, що на формування структури евтектичних сплавів $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ та розподіл за розміром волокон ZrB_2 впливають механічні коливання під час безтигельної зонної плавки, які на фронті кристалізації за рахунок зміни концентрації компонентів у розплаві, призводять до збільшення середнього діаметру волокон на $\sim 20\%$, зміни їх морфології та відхилення матриці і волокон від напрямку росту, заданого кристалом-затравкою.

2. Вперше встановлено, що в умовах швидкісного охолодження від 10^2 до 10^5 $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ під час кристалізації з розплаву евтектичного сплаву системи $\text{LaB}_6\text{-11 мас. \% TiB}_2$ із надлишком 1 мас. % бору діаметр волокон армуючої фази TiB_2 зменшується у 4-5 разів і їх кількість збільшується у 2-2,5 рази.

3. Встановлено, що порівняльна відмінність значень теплового розширення композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ і матриці LaB_6 зумовлена анізотропією властивостей армуючої фази і чим більш анізотропними є значення теплового розширення MeB_2 , тим вищою є температура за якої коефіцієнт термічного розширення композиту перевищує коефіцієнт термічного розширення матричної фази.

4. Вперше у композиті $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ встановлено температурну залежність модуля пружності і величини затухання звукових коливань від пружних полів дефектів кристалічної будови. Зміна цієї залежності пов'язана із зникненням нестійких до впливу температури залишкових напружень.

5. Вперше встановлено, що на зменшення термічних напружень в армованих композиційних матеріалів систем $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ та $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$, які формуються внаслідок різниці величини коефіцієнтів теплового розширення фазових складових та нерівномірності охолодження від температури кристалізації, впливають відпали при температурі вище 1400°C протягом 1 години.

6. Вперше показано, що анізотропні властивості керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ можна отримати відцентровим плазовим розпиленням і використати такі порошки із оголеними волокнами для створення металокерамічних композиційних матеріалів систем $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Cu}$ та $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Al}$ із відносною деформацією до 70% та електроопором на рівні $1,09\text{-}5,76 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$.

Практичне значення одержаних результатів:

На основі одержаних науково-експериментальних результатів розроблено технологію отримання керамічних порошкових композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Висока ефективність отриманої технології зумовлена більш високими значеннями основних фізико-механічних характеристик композитів у порівнянні із матеріалами $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$, отриманими спрямованою кристалізацією.

Виявлені умови кристалізації композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ під час високих швидкостей охолодження ($10^5\text{-}10^6 \text{ }^\circ\text{C/c}$), за яких реалізується дисперсна структура диборидної фази евтектики, і отримані дані щодо впливу домішок бору відкривають шлях до підвищення механічних властивостей і розширення діапазону використання керамічних матеріалів. Отримано металокерамічні композити, що являють собою каркас із частинок порошку керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ та металевої мідної матриці, що мають електропровідність на рівні традиційних електродів із міді легованої цирконієм, нікелем чи хромом та в 2-2,5 рази вищі характеристики міцності; твердість на рівні псевдосплаву $60\text{W-}40\text{Cu}$, що робить їх перспективними для виготовлення електродів контактного зварювання конструкційних елементів (акт випробувань гібридно-каркасних матеріалів, виготовлених із суміші порошків керамічного армованого композиційного матеріалу $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ та міді на ДП «АНТОНОВ»).

Особистий внесок здобувача. Автор брав участь у всіх етапах дослідження: формулюванні мети та завдання досліджень, плануванні та проведенні експериментів, аналізі та узагальненні отриманих результатів, оформленні матеріалів до публікацій. Безпосередньо автором проведено дилатометричні дослідження, вимірювання динамічного модулю пружності, мікротвердості, міцності на стиснення та аналітичні розрахунки.

Апробація результатів дисертаційної роботи. Викладені в дисертаційній роботі наукові результати були представлені на 8 конференціях і семінарах IX Всеукр. наук. –техн. конф. (Київ, 2015.); Международная конференция «HighMatTech» (2015); Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений» (Київ, 2014); Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України (Київ, 2016); VII Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Мінськ, Білорусія. 2016); V Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах–5» (Київ, 2015.); X Міжнародна конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (Київ, 20-21 квітня 2017).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 17 друкованих праць: 6 статей у фахових виданнях, серед яких – 3 статті в іноземних виданнях та 2 у виданнях України, що входять до наукометричних баз даних, 1 публікація в інших виданнях, 8 тез доповідей на науково-технічних конференціях, 2 патенти на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації – 195 сторінок. Дисертація містить 14 таблиць, 87 рисунків, список використаних джерел із 189 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі дана коротка характеристика дисертаційної роботи, викладено сучасний стан питань, розглянутих у роботі, обґрунтовано актуальність напрямку досліджень, вказано на зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії КПІ ім. Ігоря Сікорського.

У першому розділі проведено аналіз літературних даних щодо особливостей будови, отримання та властивостей евтектичних сплавів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$, та їх застосування. Розглянуто особливості створення композиційних матеріалів на металевій основі. Сформульовано мету і завдання роботи, підкреслено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведені дані щодо структури роботи, її апробації та практичного значення результатів дослідження.

У другому розділі викладено технологічні прийоми виготовлення зразків в індукційній високочастотній установці безтигельної зонної плавки «Кристал-206» та за методом відцентрового розпилення на лабораторній установці в Інституті електрозварювання ім. Е.О. Патона. Структурні дослідження проводили за допомогою оптичної (NEOPHOT-21) та електронної мікроскопії (РЕМ 106І та XL30 FEG). Фазовий склад та кристалічну будову матеріалів досліджували рентгенографічним методом за допомогою дифрактометра «Rigaku Ultima IV» ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$). Напруження фазових складових вимірювали за допомогою рентгенівської тензометрії - методу « $\sin^2\psi$ » та за зсувом дифракційних максимумів. Мікронапруження і ОКР встановлювалися за розширенням ліній в різних фазових складових зразків. Середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) визначався за формулою Дебая-Шерера. Міцність на стиснення частинок порошку $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ визначали за методикою вимірювання міцності на стиснення алмазних зерен. Іскроплазмове спікання проводилось на установці Dr. Sinter SPS-Syntex 1050 (Японія). Просочування Al проводили в електронно-променевої установці «ЭЛА-6» протягом 3 с. при температурі 800°C. Електричний опір зразків вимірювали за допомогою одинарно-подвійного мосту постійного струму Р3009. У співробітництві з університетом KU Leuven (Erasmus K1 grant № 79396) було проведено дилатометричні дослідження на приладі DIL-402C NETZSCH (Німеччина); високотемпературний модуль пружності вимірювали в установці НТVP-1750°C IMCE (ASTM-C1259-08); механічні властивості матеріалів (мікротвердість, тріщиностійкість) вимірювали за методом Віккерса на

мікротвердомірі Model FV-700; міцність на стиснення зразків вимірювали на установці Zwick/Roell Z100 зі швидкістю навантаження 0,5 мм/хв.

Третій розділ присвячений вивченню впливу кінетичних параметрів процесу кристалізації на мікроструктуру, хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ та $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$. Під час безтигельної зонної плавки (БЗП) порошкових заготовок реалізуються швидкості охолодження ($v_{\text{ох.}}$) менші за 10^3 °C/с. З метою впливу на концентраційне переохолодження і отримання однорідного за хімічним складом об'єму розплаву, кристал вирощували БЗП з прикладанням до тримача зразка механічних коливань частотою 50 Гц.

Встановлено, що накладання механічних коливань підсилює структурну неоднорідність кристалу евтектичного сплаву і збільшує кількість диборидної фази. Причому, по мірі зростання швидкості кристалізації від 1 до 3 мм/хв., розподіл за розмірами волокон звужується, а середній діаметр зростає від 0,5-0,9 мкм до 0,8-1,1 мкм внаслідок зменшення перепадів локальних концентрацій в кожній фазі і зміни довжини шляху дифузійних потоків атомів компонентів на границі розділу тверде тіло-рідина. Форма волокон диборидної фази при цьому стає більш неправильною і звивистою (рис. 1).

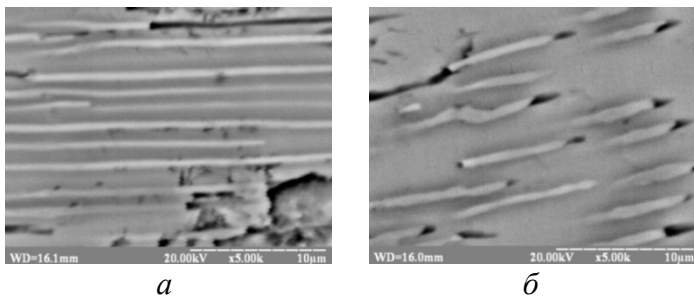


Рисунок 1. Мікроструктура повздовжнього перерізу кристалу спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, вирощеного без накладання (а) та з накладанням механічних коливань (б) при швидкості кристалізації 3 мм/хв.

Під дією конвективних потоків атоми La і Zr дифундують вздовж фронту кристалізації, і внаслідок зменшення концентрації атомів Zr в прошарку між 2 сусідніми волокнами ZrB_2 , зародок нового волокна не виникає, а продовжують рости і збільшуватись в діаметрі вже раніше утворені волокна. При кристалізації без накладання механічних коливань підвищення швидкості кристалізації евтектичних сплавів від 1 до 3 мм/хв. приводить до зменшення середнього діаметру волокон ZrB_2 від 0,9 до 0,7

мкм і незначного збільшення їх кількості, оскільки в локальних об'ємах розплаву час дифузії та шлях компонентів скорочуються.

Густина зразків вирощених з накладанням механічних коливань з підвищенням швидкості кристалізації зменшується на 10%, що впливає на твердість, яка в композитах, вирощених в полі механічних коливань, дещо нижча ніж у тих, які отримали без накладання механічних коливань і, на відміну від останніх, знижується з підвищенням швидкості кристалізації (рис.2). Підвищення швидкості кристалізації і накладання механічних коливань призводить до зростання тріщиностійкості, що можна пояснити зміною морфології волокон дибориду цирконію (рис.1). За полюсними фігурами, отриманими рентгенівським методом та металографічним аналізом отримані результати, які доводять, що механічні коливання призводять до розорієнтації субзерен і відхилення волокон від вісі росту кристалу, що свідчить про формування більш однорідного концентраційного поля перед фронтом росту

кристалу, обумовленого перемішуванням розплаву за рахунок накладання механічних коливань.

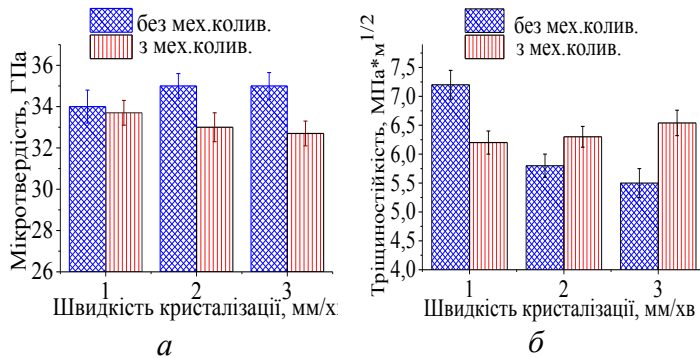


Рисунок 2. Вплив швидкості кристалізації на твердість за Віккерсом (а) та тріщиностійкість (б) спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ вирощеного з накладанням та без накладання механічних коливань

підвищує дифузійний розподіл атомів компонентів на фронті росту. У подальшому композит $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ отримували шляхом відцентрового плазмового розпилення з розплаву із 11 та 14 мас. % TiB_2 , оскільки в літературі зустрічаються різні дані відносно хімічного складу евтектики. За даними мікроскопічного аналізу сплавів $\text{LaB}_6\text{-11 мас.}\%$ TiB_2 та $\text{LaB}_6\text{-14 мас.}\%$ TiB_2 із додаванням 1 мас. % В, після відцентрового плазмового розпилення головним чином формуються частинки з близькою до сферичної форми з середнім діаметром 200-300 мкм та розкидом від 30 до 600 мкм (рис.3). Відповідно зі зменшення діаметру порошків зменшується розмір їх субзереної структури від якої, згідно із дослідженнями Холла, Петча, Трефілова, Фірстова та ін., залежить міцність матеріалу.

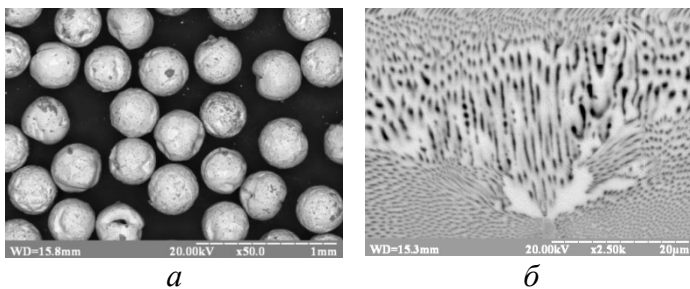


Рисунок 3. Зовнішній вигляд (а) і мікроструктура порошків композитів LaB_6 - 11 мас. % TiB_2 (б), отриманих відцентровим плазмовим розпиленням

до $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ призводить до зменшення середнього діаметру волокон до 0,15-0,35 мкм та 0,3-0,75 мкм та збільшення кількості волокон у композитах із 11 та 14 мас. % TiB_2 відповідно.

Подальше збільшення v_{ox} до 10^6 °C/с шляхом розпилення на мідну пластинку кристалу $\text{LaB}_6\text{-14 мас.}\%$ TiB_2 з 2 мас. % надлишку бору дозволяє отримати волокна TiB_2 з середнім діаметром $\sim 0,15$ мкм і найбільш регулярним їх розташуванням (табл. 1). Випробуваннями на стиснення частинок порошку армованого композиту

Зменшити розмір волокон, і відповідно підвищити міцність композиту $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ можна підвищивши v_{ox} до $10^5\text{-}10^6$ °C/с за рахунок збільшення відношення температурного градієнту ΔG до швидкості кристалізації v . При підвищенні швидкості охолодження зростання ΔG перевищує ріст v , тому відношення $\Delta G/v$ мінімізує вплив концентраційної складової переохолодження, зменшує ширину переохолодженої зони, що

Бор входить до складу фазових складових композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ і не залишається у сплавів в чистому вигляді, а входить до хімічних з'єднань. Додавання його до суміші порошків композиту збільшує поверхневий натяг розплаву, і відповідно забезпечує отримання більш однорідного розподілу компонентів в об'ємі перед розпиленням. Додавка 1 мас. % бору

показано, що їх міцність вища за міцність спрямовано закристалізованих в умовах БЗП і збільшується по мірі зменшення діаметру частинок порошку (рис.4).

Таблиця 1. Вплив умов одержання та хімічного складу на кількість та діаметр волокон TiB_2 у евтектичному сплаві $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

Область дослідження зразків	Швидкість охолодження ($v_{ox.}$), $^{\circ}\text{C/s}$									
	$\sim 10^2\text{-}10^3$		$\sim 10^5$				$\sim 10^6$			
	$\text{LaB}_6\text{-}14 \text{ мас.\% TiB}_2\text{+}1 \text{ мас.\%B}$		$\text{LaB}_6\text{-}11 \text{ мас.\% TiB}_2\text{+}1 \text{ мас.\%B}$		$\text{LaB}_6\text{-}14 \text{ мас.\% TiB}_2\text{+}1 \text{ мас.\%B}$		$\text{LaB}_6\text{-}14 \text{ мас.\% TiB}_2\text{+}1 \text{ мас.\%B}$		$\text{LaB}_6\text{-}14 \text{ мас.\% TiB}_2\text{+}2 \text{ мас.\%B}$	
	$d, \mu\text{м}$	$n, \text{шт/м}^2$	$d, \mu\text{м}$	$n, \text{шт/м}^2$	$d, \mu\text{м}$	$n, \text{шт/м}^2$	$d, \mu\text{м}$	$n, \text{шт/м}^2$	$d, \mu\text{м}$	$n, \text{шт/м}^2$
Біля поверхні	0,41	130	0,15	234	0,2	231	0,35	130	0,15	270
В центрі			0,35	150	0,75	82	0,7	88	0,4	190

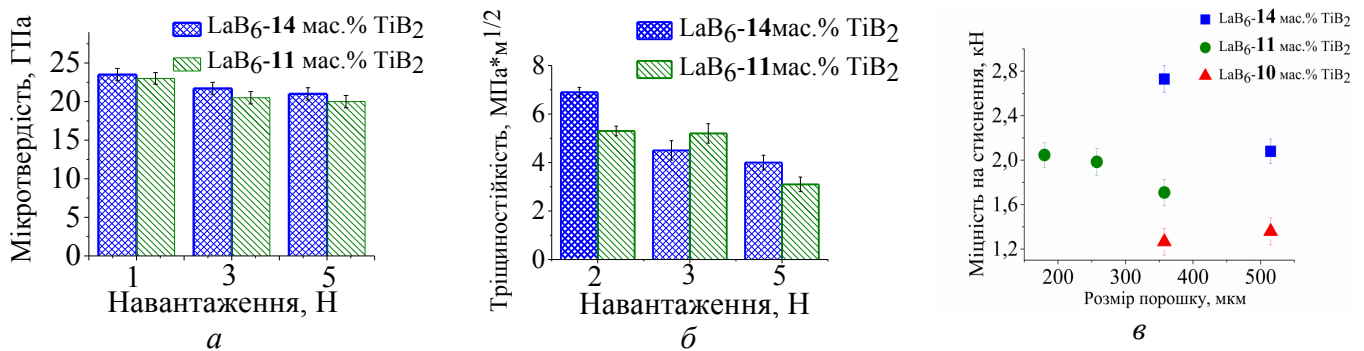


Рисунок 4. Мікротвердість (а), тріщиностійкість (б) і міцність на стиснення (в) частинок порошків керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

Випробуваннями на стиснення частинок порошку армованого композиту показано, що їх міцність вища за міцність спрямовано закристалізованих в умовах БЗП і збільшується по мірі зменшення діаметру частинок порошку (рис.4).

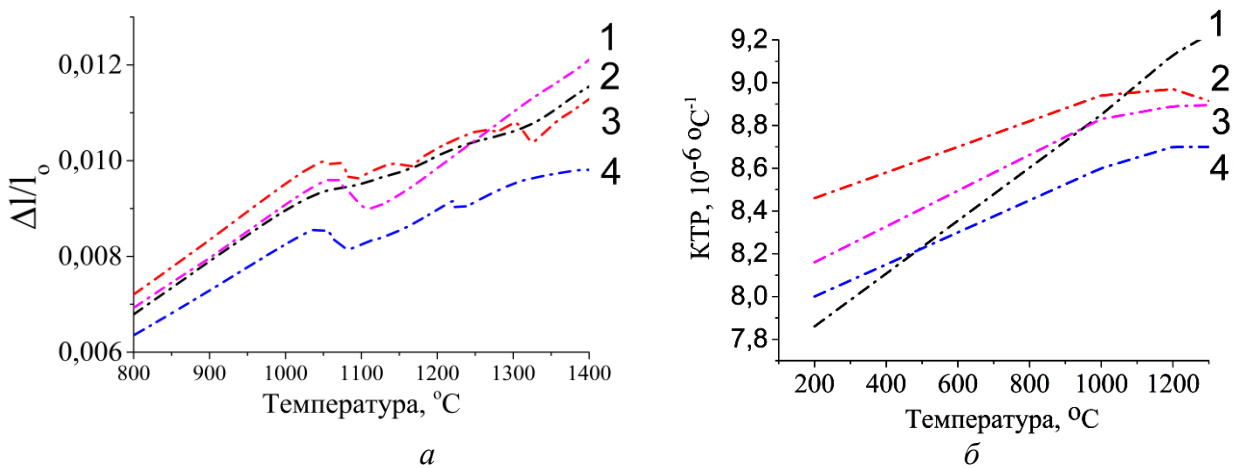
У порошковому композиті $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ отриманому при швидкості охолодження $\sim 10^5$ $^{\circ}\text{C/s}$ міцність на стиснення на порядок перевищує цю характеристику в об'ємних моно- і полікристалах, отриманих БЗП при швидкості кристалізації 3 мм/хв ($v_{ox.} \sim 10^2$ $^{\circ}\text{C/s}$), для яких максимальне значення міцність на стиснення перпендикулярно вісі росту не перевищує $\sim 0,7$ ГПа, що пов'язано з ізотропією властивостей та дрібнокристалічною структурою.

Більш високі мікротвердість та тріщиностійкість мають порошкові композити складу $\text{LaB}_6\text{-}11 \text{ мас.\% TiB}_2$ у порівнянні із композитами $\text{LaB}_6\text{-}14 \text{ мас.\% TiB}_2$ та $\text{LaB}_6\text{-}10 \text{ мас.\% TiB}_2$, що можна пояснити більш дрібнозернистою і однорідною мікроструктурою, яка дозволяє максимально реалізувати переваги армованої структури на рівні окремо взятої частинки (рис.4). Висока дисперсність фази TiB_2 сприяє зменшенню розмірів дефектів, а наявність великої кількості міжфазних

поверхонь перешкоджає прямолінійному розвитку магістральних тріщин під час руйнування.

Під час вирощування композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ спрямованою кристалізацією і матриця, і волокна дуже швидко охолоджуються від температури плавлення і за рахунок температурних градієнтів, різниці коефіцієнтів теплового розширення та зв'язку на границі розділу між ними утворюються залишкові напруження (стискаючі в одному напрямку і розтягуючі в іншому). Залишкові напруження разом із мікроструктурою впливають на механічні властивості.

У **четвертому розділі** розглянуто залежність коефіцієнтів термічного розширення від природи фазових складових керамічних композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$. Виміряні залежності відносного видовження ($\Delta l/l_0$) від температури для зразків гексабориду лантану і композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ вздовж осі вирощування представлені на рис. 5. Отримані криві $\Delta l/l_0 \sim f(T)$ характеризуються немонотонним ростом із декількома інтервалами від'ємного значення $\Delta l/l_0$ в області $\sim 1050^\circ\text{C}$. Мінімум після 1050°C на дилатограмах, як в $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ композитах, так і LaB_6 може обумовлюватись звільненням від термомеханічних напружень спільної фази LaB_6 , і зміною міжатомного зв'язку La-B.



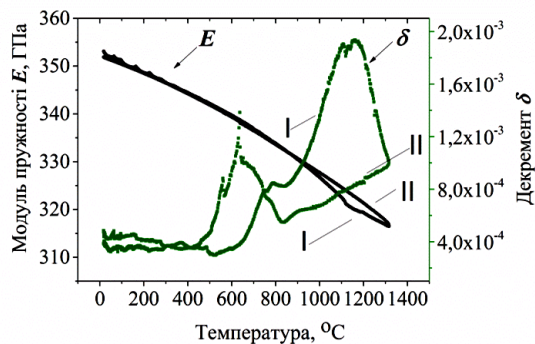
1 – LaB_6 , 2 – $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$; 3 – $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$; 4 – $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$

Рисунок 5. Вплив температури на відносне видовження (а) і КТР (б) $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ композитів

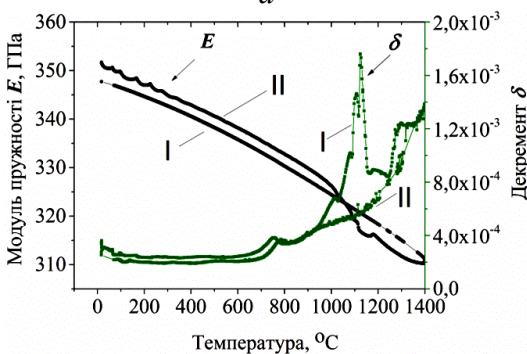
На поведінку КТР композитів після 1000°C можуть впливати міцність зв'язку на границі розділу матриця-волокно і анізотропія теплового розширення фазових складових. Коефіцієнт термічного розширення матриці LaB_6 є вищим ніж для диборидів перехідних металів (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2) як в полікристалічному так і монокристалічному станах, окрім вісі с для TiB_2 . Це знижує КТР композиту згідно з правилом сумішей. Чим більше відхилення у КТР матриці і волокна, тим при більших температурах КТР матриці стає більшим за КТР композиту.

У даній роботі через кристали композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ пропускали звукові коливання частотою 10^5 Гц, що дозволяє зафіксувати зміни в матеріалі, пов'язані, згідно зі спектром релаксаційних процесів - з міжкристалітними (субграничними) тепловими потоками. На рисунку 6 показані дві характеристики: температурна залежність модуля пружності та взаємодія звукових хвиль з локальними пружними

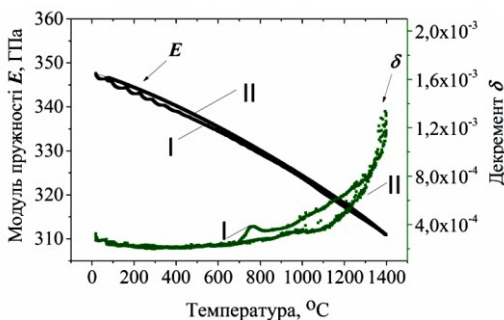
полями дефектів кристалічної ґратки при нагріванні (внутрішнє тертя). При першому та другому нагріванні спостерігався мінімум модуля пружності близько



а



б



в

I – нагрівання, II – охолодження

Рисунок 6. Температурні залежності модуля пружності E і декременту δ композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ після першого (а), другого (б) і третього нагрівання (в)

1100°C (рис.6а), а після третього циклу нагрівання-охолодження модуль пружності монотонно зменшується (рис. 6в). Протягом першого нагрівання широкий максимум декременту з'являється при 1100°C (рис.6а). Після другого нагрівання ширина піку декременту зменшується. Крива зберігає ряд вигинів, як і під час першого циклу нагрівання, що відповідає розсіюванню на меншій кількості, більш стійких до релаксаційних змін субструктурних кордонів (рис.6б). Під час третього нагрівання піки декременту зникають (рис.6в), що говорить про удосконалення внутрішньої будови композитів та зняття залишкових напружень. При вимірюванні модуля пружності при першому циклі нагрівання після 1000°C монотонний характер залежності кривої змінюється і з'являється екстремум (рис. 6а).

Співставлення даних про теплове розширення композитів, декременту звукових коливань та модулю пружності показує, що нагрівання призводить до релаксації залишкових напружень у фазових складових композиту. Вони втрачають надлишкову щільність нетермічних вакансій, які є факторами утворення тріщин.

У п'ятому розділі показано, що в об'ємних та порошкових евтектичних $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ композитах в результаті кристалізації під дією залишкових напружень формуються субструктура матричної фази. Встановлено

особливості кристалографічної будови компонентів композиту та субструктури матричної фази і досліджено їх зміну після відпалів у вакуумі при температурах 1200°C , 1400°C і 1600°C . Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що у композитах, вирощених БЗП від полікристалічної (ПК) та монокристалічних (МК) затравок $\{111\}$ та $\{100\}$ формуються нестехіометричні фази: $\text{La}_y\text{B}_{6\pm x}$ ($y \leq 1; x \leq 3$), $\text{TiB}_{2\pm x}$ ($x < 1$), а також LaB_4 (ICDD DB card number 01-071-0459). Міжплощинні відстані всіх фаз не відповідають їх рівноважному стану: ($\text{LaB}_{5.83}$ ICDD's PDF-1-075-1402, $\text{La}_{0.983}\text{B}_6$ ICDD's PDF-01-070-8262 та ін.). Нестехіометричні фази присутні у композитах вирощених, як на полікристалічних, так і на монокристалічних затравках у кількості $\sim 5\%$. Об'ємний вміст фаз $\text{La}_y\text{B}_{6\pm x}$ ($y \leq 1; x \leq 3$), $\text{TiB}_{2\pm x}$ ($x < 1$) і LaB_4

(ICDD DB 01-071-0459) поступово зменшується після відпалів протягом 1 год. за температур 1200°C, 1400°C і 1600°C. У порошкоподібних композитах, отриманих методом відцентрового плазмового розпилення, на " θ -2 θ " дифрактограмах спостерігаються дві фази, які ідентифікуються, як стехіометричні LaB_6 і TiB_2 , а при мікроструктурних дослідженнях рідко зустрічається фаза LaB_4 .

Параметри ґраток в матричній фазі та волокнах ПК та МК композитів менші, ніж для евтектичного стану. На рисунку 7 показана різниця (Δd) між стехіометричним ($d_{eq.}$) та експериментальним параметром « d_{ex} » ґратки LaB_6 , і

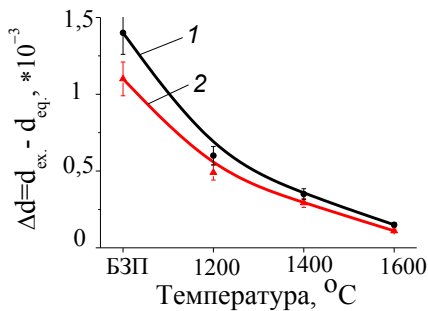


Рисунок 7. Зміна параметрів ґраток фазових складових Δd в LaB_6 (1) та Δa в TiB_2 (2), обчислених по міжплощинних відстанях після відпалів композитів LaB_6 - TiB_2 порівняно із рівноважним станом

циліндричній формі кристалів евтектичного сплаву при БЗП. Із відпалами Δd зменшується і наближається до рівноважного стану. У композитах ПК групи рівноважний фазовий стан проявляється при нижчих температурах (1200°C) відпалу порівняно із композитами МК групи (1400°C).

Розраховані за зміною періоду ґратки залишкові макронапруження в матриці та волокнах суттєво зменшуються по мірі зростання температури та часу відпалу і вже після 1200°C (1 год.) їх величина зменшується в ~ 1.5 рази (табл.2). Із відпалами залежність ширини відбиття від кута θ для матричної фази стає більш пальною, різниця мікронапруження в різних площинах зменшується.

У фазовій складовій TiB_2 ПК і МК композитів уширення дифракційних рефлексів змінюється лінійно з кутом відбиття (θ), що відповідає однорідним мікронапруженням і їх значення після БЗП становлять $\sigma_m \sim 1,75 \pm 0,5$ ГПа.

Таблиця 2. Експериментальні значення залишкових макронапружень в кристалах та порошкових композитах в початковому стані та після відпалів

Фаза	Об'ємний композит						Порошок	
	Залишкові напруження						Залишкові напруження	
	БЗП, $\Delta \sigma \pm 0,3 \div 1,5$ ГПа			Відпал 1600°C, $\Delta \sigma \pm 0,1-0,15$ ГПа			Розпилення, $\Delta \sigma \pm 0,1 \div 0,2$ ГПа	Відпал 1600°C, $\Delta \sigma \pm 0,1-0,15$ ГПа
	(100)	(111)	Полікр.	(100)	(111)	Полікр.	2,8	1,5
LaB_6	2,2	7	4,7	0,7	2	0,9	1,8	0,2
TiB_2	0,3	2,4	2,2	0,25	0,3	0,6		

Із відпалами мікронапруження в волокнах практично не змінюються до температури відпалу 1600°C , коли спостерігається їх зменшення в 2-4 рази. Розмір ОКР після БЗП в фазі LaB_6 знаходиться в діапазоні $40 \pm 17\text{nm}$, та збільшується із відпалами вдвічі при меншому розкиді ($80 \pm 5\text{nm}$). Для фази TiB_2 розмір ОКР зберігається практично незмінними до температури відпалу $\sim 1600^{\circ}\text{C}$ протягом 1 год. У матричній фазі, де спостерігається суттєва неоднорідність розподілу напружень, що викликана неоднорідністю розподілу дислокацій різних систем, дислокації разом із винятково матричним дислокаційним ансамблем, при нагріванні мігрують та анігілюють, що збільшує розмір ОКР у матричній фазі. Зміна розмірів ОКР в волокнах TiB_2 значно менша (зменшення в $\sim 1,15$ - $1,25$ рази після відпалу 1600°C) та може залежати від середнього діаметру ОКР, отриманого при кристалізації, тому що цей розмір визначає внутрішню дислокаційну структуру волокон. Для встановлення впливу відпалу на кристалографічну структуру композитів LaB_6 - TiB_2 проводили зйомку прямих полюсних фігур. Для зразків МК групи в початковому стані характерним є наявність переважної орієнтації для матричної фази LaB_6 , яка задається затравкою ($\{111\}$ або $\{001\}$), та присутністю полікристалічної складової (рис.8).

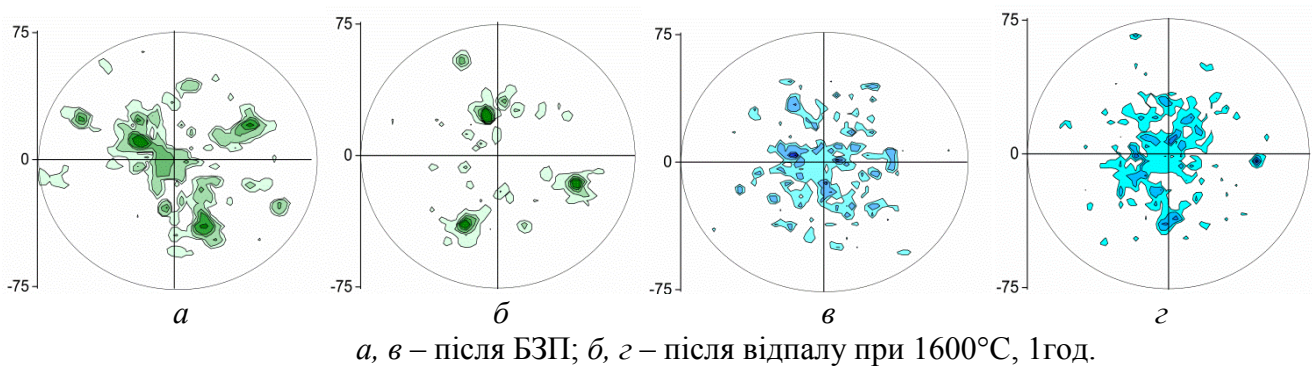


Рисунок 8. Полюсні фігури $\{110\}$ LaB_6 матричної фази (а, б) і (101) TiB_2 волокон (в, з) композиту LaB_6 - TiB_2 МК групи

Для зразків ПК групи та в порошковому композиті матрична фаза не має переважної орієнтації. Волокна TiB_2 у всіх зразках хаотично орієнтовані. Відпали призводять до вдосконалення кристалографічної орієнтації матричної компоненти в зразках МК групи (рис.8б); у ПК групі зберігається хаотичний розподіл відбиттів, що відповідає полікристалічному стану композиту. Кристалографічна орієнтація волокон для МК (рис.8з), ПК та порошкового композитів вказують, що вони залишаються не текстурованими. При охолодженні композитів від температури кристалізації внаслідок різного значення термічних коефіцієнтів розширення в матричній фазі об'ємних композитів формується розвинута, багаторівнева субструктура. На макрорівні субструктура матричної фази цих композитів розділена вдовж напрямку ω_2 границями (~ 1 - 2°) на декілька (5-10) великих фрагментів, які в свою чергу поділені дрібно-кутовими вдовж напрямку ω_1 границями ($\leq 0.5^{\circ}$) на субзерна із надлишковими дислокаціями різних систем (рис. 9).

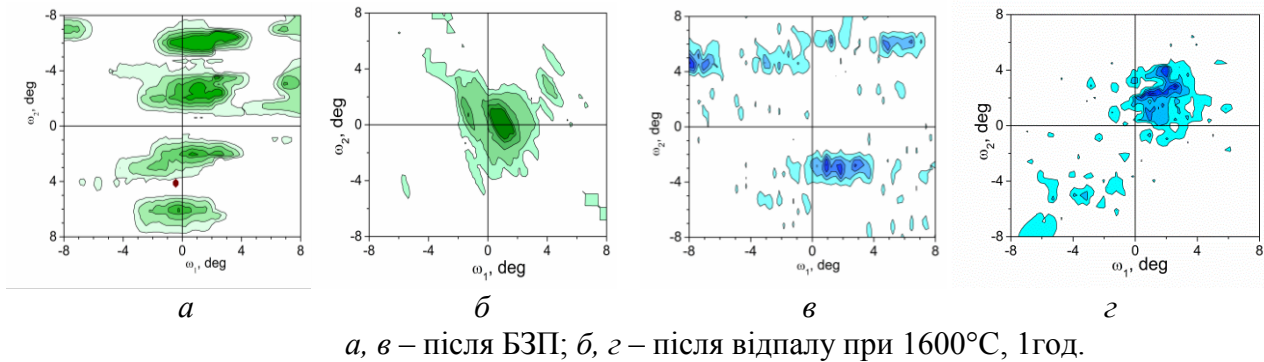
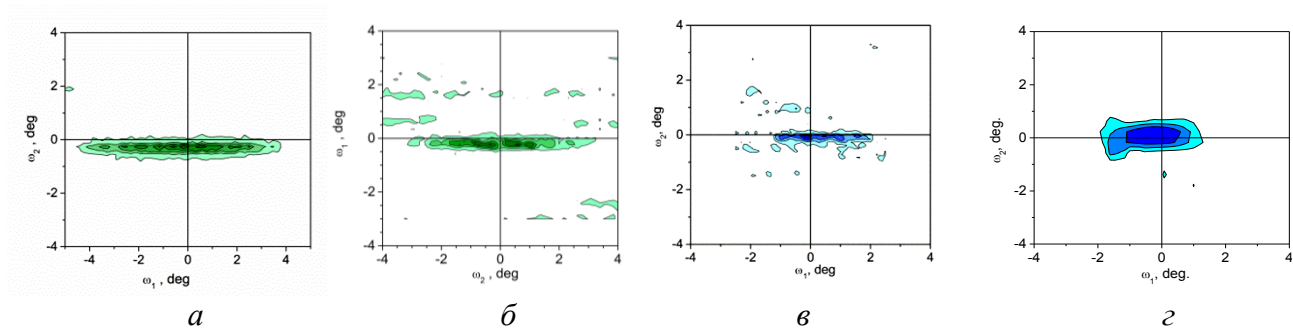


Рисунок 9. Типові площинні розподіли $I_{q\perp}$ для матриці LaB_6 (а, б) і волокон TiB_2 (в, г) композиту LaB_6-TiB_2 МК групи

Відпали зменшують кути розорієнтації матричної фази на макрорівні. При $1600^\circ C$ 1год. утворюються колоподібні, близькі до симетричних лінії рівної інтенсивності в розподілі $I_{q\perp}$, що відповідає рівномірному по напрямках на макрорівні розподілу дефектів структури переважно дислокаційного типу без надлишкових дислокацій. На кристалографічну орієнтацію волокон композиту LaB_6-TiB_2 відпали впливають значно менше, ніж на матричну фазу. При відпалі зберігається розкид орієнтації волокон, який спостерігали і після БЗП. Після розпилення у порошкових композитах субструктура матричної фази є однонаправлено розорієнтованою із утворенням в об'ємі (4-8) субграниць із кутами розорієнтації меншими за $0,35^\circ$ (рис.10а).



а, в – після розпилення; б, г – після відпалу при $1600^\circ C$, 1год.

Рисунок 10. Типові площинні розподіли $I_{q\perp}$ матриці LaB_6 (а, б) і волокон TiB_2 (в, г) порошкового композиту LaB_6-TiB_2

Така субструктура подібна структурі субзерен монокристалів після високотемпературного відпалу. Розподіл кристалографічних орієнтацій волокон в матричній фазі співпадає із розкидом орієнтацій субзерен матричної фази (рис.10б). Після відпалу ($1600^\circ C$) в матричній фазі порошкового композиту загальна розорієнтація зберігається (рис.10б), а дослідження форми розподілу $I_{q\perp}$ в протилежних напрямках (ω_1 , ω_2) дозволяє відмітити зміну будови границь субзерен.

Для волокон порошкового композиту відпали збільшують гостроту кристалографічної орієнтації (положення по напрямках) в матричній фазі. Після відпалів значення мікротвердості композитів збільшуються особливо при навантаженнях 5Н(рис.11а). При підвищенні температури відпалу до $1400^\circ C$ мікротвердість зразків МК та ПК груп зростає до 25,32 і 27,16 ГПа відповідно. При

температурі відпалу більш як 1600°C і часу витримки ≥ 1 год. мікротвердість дещо спадає, за рахунок огрубіння волокон, але залишається вищою, ніж після БЗП.

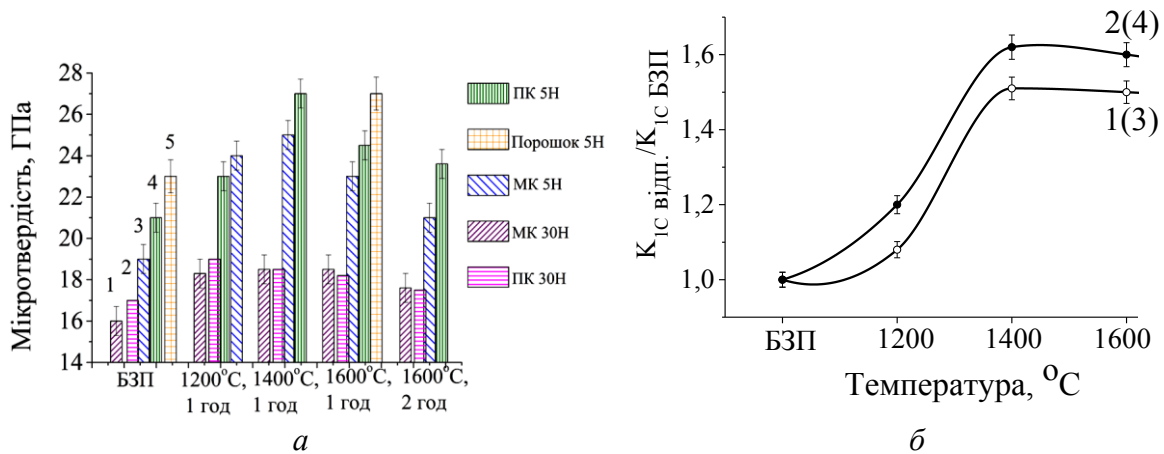
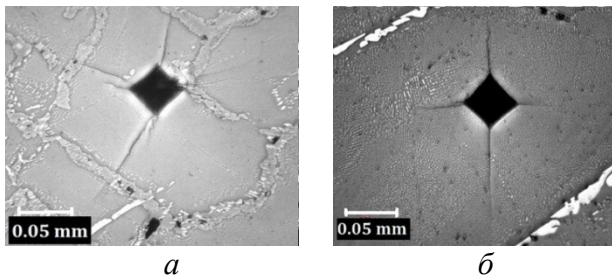


Рисунок 11. Мікротвердість (а) та відносний коефіцієнт тріщиностійкості (б) у МК (1,3), ПК (2,4) композитах та порошках (5) при навантаженні на пірамідку 5Н (1, 2, 5) і 30 Н (3, 4)

Коефіцієнт тріщиностійкості, який залежить від величини залишкових напружень, мікротвердості і довжини тріщини “с” із відпалами (до $T \sim 1400^{\circ}\text{C}$, 1 год.) збільшується на 40–60% (рис. 11б). Збільшення коефіцієнту тріщиностійкості для зразків ПК групи композиту починається при меншій температурі відпалу ніж для зразків МК групи. При відпалах фазовий склад наближається до стехіометричного, змінюються термічні залишкові макронапруження, вдосконалюється субструктура в матричній фазі, що змінює характер руйнування та поширення тріщини при індентуванні (рис.12).

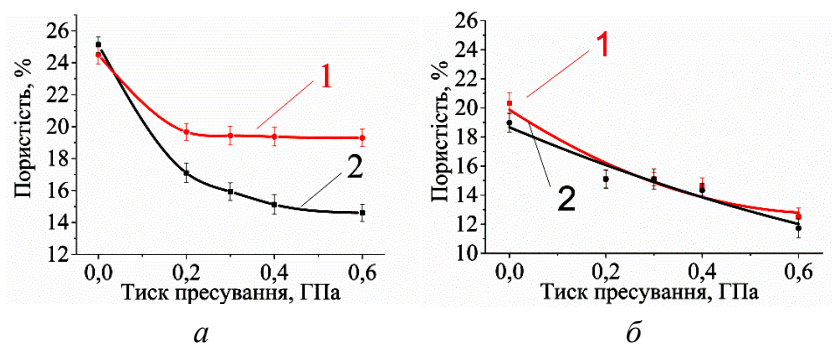


а – після БЗП; б – після відпалу при 1600°C
Рисунок 12. Мікроструктура поперечних перерізів кристалів, вирощених на полікристалічній затравці

Тріщини в композитах в початковому стані починаються та поширюються не в напрямках максимального навантаження, що пов'язано із складно напруженим станом матриці (або існуванням локальних зон розтягу та стиснення в матриці із залишковими макронапруженнями). Після відпалів тріщини від індентування починаються та поширюються вдовж діагоналей відбитку – у напрямках максимального навантаження.

У шостому розділі з метою створення композиційних матеріалів електротехнічного призначення з високою електропровідністю та підвищеною стійкістю проти зношування під час роботи в умовах електроконтактного зварювання досліджені технологічні властивості порошків із армованих композиційних матеріалів і, перш за все, здатність ущільнюватись суміш порошків армованих композиційних матеріалів та пластичних металів міді та алюмінію під час пресування та спікання. Вивчено закономірності ущільнення суміші порошків армованої кераміки та алюмінію в умовах всебічного стиснення.

Для цього порошок композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з середнім діаметром сферичних частинок 300 мкм, механічно змішували з сумішшю 20 об. % Al-B (13,4 об.% Al–6,6 об.% B) і 40 об. % Al-B (26,8 об.% Al–13,2 об.% B) і формували під тиском 0,4 ГПа. Готувались пресовки двох груп: I – частинки порошку композиту після розпилення, II – частинки порошку з оголеними волокнами TiB_2 після витравлювання матриці LaB_6 на глибину ~10 мкм. Пресовки поміщали у латексні оболонки, які вакуумувались, герметизувались і піддавались холодному ізостатичному пресуванню (ХІП) під тиском 0,2; 0,3; 0,4 і 0,6 ГПа. Пресовки, сформовані в умовах всебічного стиснення ХІП (0,6 ГПа), спікали за температури 1000°C у вакуумній печі. Встановлено, що при тиску 0,2 ГПа суміш порошоків з оголеними волокнами має на 15% менші значення пористості, ніж суміш, де використовувались порошки після розпилення внаслідок руйнування частинок (рис. 13).



1 – не травлений порошок; 2 – травлений порошок

Рисунок 13. Залежність пористості $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-20 об.}\%$ (Al-B) (а) і $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-40 об.}\%$ (Al-B) (б) від тиску ХІП

пластичного деформування матеріалу пресовки. Металографічним аналізом показано (рис. 14), що зародки кристалічного бору, переважно локалізуються в тріщинах протравлених частинок $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.

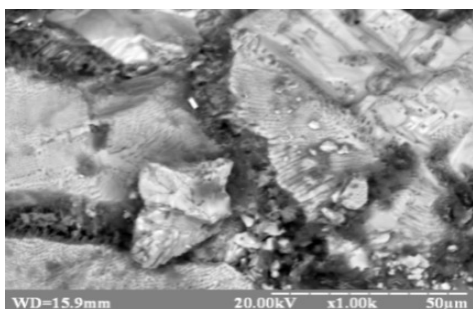
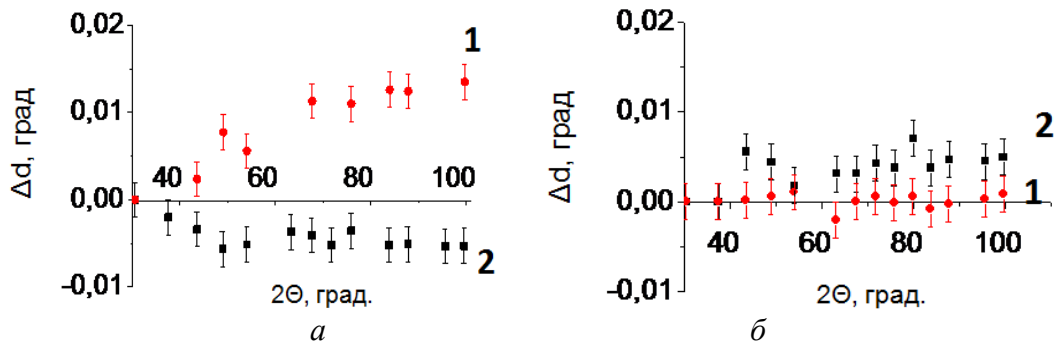


Рисунок 14. Мікроструктура поверхні травленої частинки $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, заповненої кристалічним бором після спікання при 1000°C

Рентгенофазовим аналізом пресовок після спікання при 1000°C показано, що з додаванням суміші Al-B спостерігається інтерметалід Al_3Ti і додатково у зразках II групи утворюється тетрагональний бор, температура синтезу якого знаходиться в районі 1400 - 1500°C. При 20 об.% Al-B, алюміній знаходиться в порах між частинками керамічного композиту. У фазі LaB_6 металокерамічних композитів із травленою і нетравленою поверхнею порошоків були оцінені макронапруження по різниці між експериментально вимірними і розрахованими за методом Рієтвельда значеннями міжплощинних відстаней (Δd) по (004) бреггівському відбиттю. У композитах, з витравленою з поверхні матрицею, Δd зростає із збільшенням кута бреггівського відбиття (рис. 15), що свідчить про формування напружень розтягу в фазі LaB_6 (рис. 15а). У металокерамічних композитах із нетравленою LaB_6 матрицею порошоків $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

Збільшення вмісту пластичної складової пресовки із порошку суміші Al-B удвічі (до 40 об.%), не призводить до суттєвого збільшення щільності. Близька до прямолінійної залежність пористості від тиску пресування, свідчить про ущільнення за одним і тим же механізмом

взаємодіють через шар алюмінію, який пластично деформується і практично не змінює напруження в матриці композиту LaB_6 після спікання (рис. 15б).



1 – зразки спресовані ХП; 2 – одночасно спресовані зразки

Рисунок 15. Макронапруження в фазі із LaB_6 після холодного ізостатичного пресування та наступного спікання пресовок $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-20 об.}\%$ Al-B з травленими (а) і не травленими порошками (б)

Одержання металокерамічного композиту просочуванням пресовок із порошків надтвердих об'ємно армованих керамічних матеріалів. Порошки композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ після розпилення обкатували в суміші ($\text{Al-3,5 об.}\%$ В) у співвідношенні 1, 3, 6 і 9 об.%. по відношенню до $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Обкатування порошків композиту сумішшю Al-B необхідно для запобігання контакту між частинками порошку і для кращого проникнення розплаву Al між ними. Пресовки із суміші порошків армованої кераміки та додаванням суміші Al-B просочували розплавом алюмінію в умовах електронно-променевого нагрівання у вакуумі. Рентгенофазовим аналізом після просочування виявлено фази: LaB_6 , TiB_2 , Al .

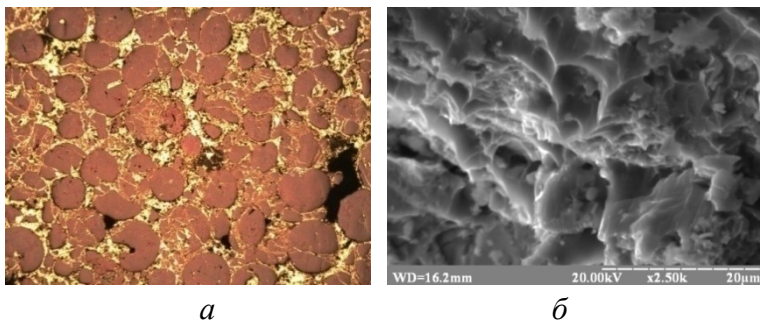


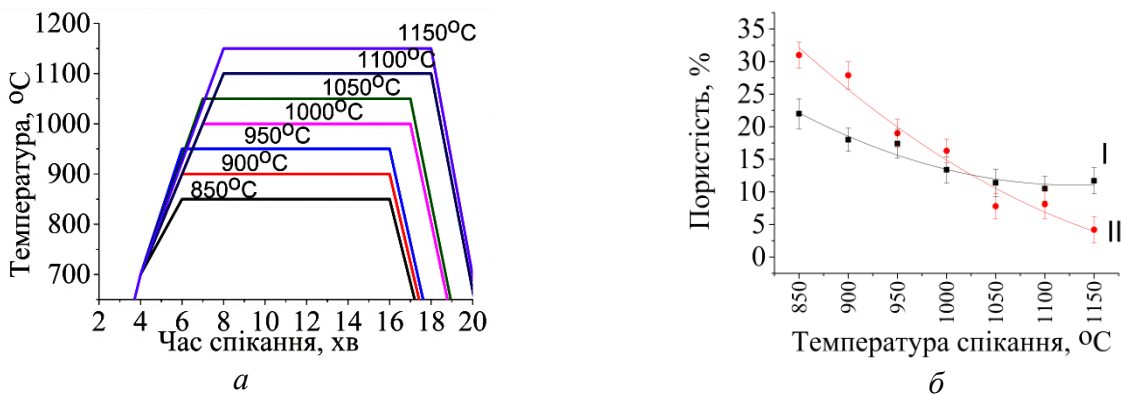
Рисунок 16. Мікроструктура поперечного перерізу (а) та поверхні руйнування (б) пресовки металокерамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2 + 9 об.}\%$ ($\text{Al-3,5 об.}\%$ В)

Металографічним аналізом встановлено, що просочення пресовок призводить до формування металокерамічного композиту, мікроструктура якого (рис. 16) представляє собою матрицю із алюмінію наповнену частинками керамічного матеріалу $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Показано, що зі збільшення вмісту Al-B у вихідній пресовці зменшується пористість пресовок після просочування і досягає мінімального значення

10%. Пластична деформація металокерамічного матеріалу зростає по мірі збільшення вмісту суміші $\text{Al-3,5 об.}\%$ В при обкатці і при вмісті 6 – 9 об. % висота зразка зменшується на 70 %. Методами фрактографічного аналізу встановлено, що висока пластичність металокерамічного матеріалу, здатність зменшувати розміри більше ніж в 3 рази в напрямку стиснення і збільшувати в перпендикулярному напрямку, обумовлена пластичністю металевої матриці (рис.16) та одночасним

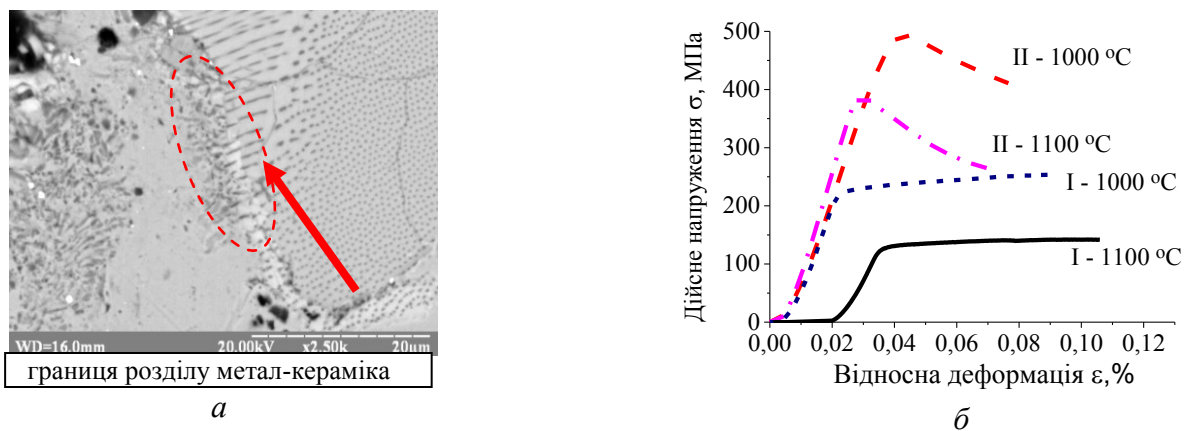
руйнуванням поверхневих шарів частинок порошку армованого керамічного матеріалу, які зв'язані з металевою матрицею. Такі матеріали перспективні щодо застосування технологій штамповки під час виготовлення деталей із металокерамічних композитів.

Закономірності ущільнення суміші порошоків армованих керамічних матеріалів та міді в умовах іскро-плазмового спікання. Суміші порошоків міді та армованих керамічних матеріалів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ після розпилення і з витравленою матрицею, готувались обкатуванням в барабанному змішувачі. Приготовлені суміші засипалась в графітову пресформу і спікалась іскро-плазмовим способом в інтервалі температур 850-1150°C (рис.17а) під тиском 2,5 кН. Встановлено, що пресовки з травленими частинками порошку ущільнюються більш інтенсивно і дозволяють отримувати пористість меншу 5 % (рис.17б). Під час пресування волокна дибориду титану пронизують мідну матрицю (рис. 18а). Вимірювання міцності на стиснення показало, що композити $\text{Cu-LaB}_6\text{-TiB}_2$ з оголеними волокнами TiB_2 мають в 2 рази вищу міцність, ніж металокерамічні композити для формування яких використовувались порошки у вихідному стані (рис.18б). При спіканні при 1000°C-1100°C на границі Cu-LaB_6 утворюються проміжні шари, які за результатами рентгенофазового аналізу відповідають CuTi_2 і LaBO_3 .



I – $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ після розпилення, II – $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з витравленою матрицею

Рисунок 17. Залежність пористості зразків (б) від режимів спікання (а)



I – $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у вихідному стані, II – $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з оголеними волокнами TiB_2

Рисунок 18. Мікроструктура границі розділу Cu і керамічного порошкового композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з оголеними волокнами TiB_2 після спікання при 1000°C (а), та вплив температури спікання на міцність на стиск композитів (б)

За температури спікання 1000°C (рис. 18 б) міцність для обох груп зразків є у 1,25-2,5 рази вищою, ніж після 1100°C , що може бути внаслідок меншого часу контакту між міддю та керамічним композитом та утворення проміжних шарів. Встановлено, що металокерамічний композит $\text{Cu-LaB}_6\text{-TiB}_2$ має електропір на рівні традиційних електродів ($1,09\text{-}5,76\text{ мкОм}\cdot\text{см}$) із міді легованої цирконієм. Виміряна за Роквеллом твердість композитів з оголеними і неоголеними частинками, спечених за 1100°C , дорівнює $85\pm 0,5$ і $90\pm 0,7\text{ HRB}$ відповідно. Значення твердості перебуває на рівні сплавів Cu-60W (10-11 клас RWMA), які використовуються для точкового зварювання та мають високі електропровідність та міцність. Враховуючи вимоги, що висуваються до матеріалів електродів контактного зварювання: низький електроопір, високі твердість та міцність на стиснення та ін. отримані композити є перспективними для застосування як матеріал електродів для контактного зварювання.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що при зростанні швидкості охолодження композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ від 10^2 до $10^6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ в 10 разів зменшується середній діаметр TiB_2 -волокон, котрий при $10^6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ регулюється надстехіометричним надлишком бору, 1-2 мас.% якого призводить до збільшення поверхневого натягу та кількості волокон.

2. Показано, що при швидкостях охолодження вищих за $10^5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ формується порошковий полікристалічний композит з ізотропною мікроструктурою, в якому кристаліти, розміром 20-50 мкм армовані дисперсними волокнами TiB_2 , спрямованими в одному напрямку. Наявність великої кількості міжфазних поверхонь перешкоджає прямолінійному розвитку магістральних тріщин під час руйнування і дозволяє підвищити механічні властивості порошкового композиту.

3. Встановлено, що накладання механічних коливань на кристал $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ під час спрямованої кристалізації формує більш однорідне концентраційне поле перед фронтом росту кристалу, що підвищує однорідність за розмірами волокон ZrB_2 у матриці LaB_6 , зменшує їх кількість та спричиняє викривлення форми. Підвищення дефектності матричної фази та зміна морфології волокон приводять до зменшення твердості та підвищення тріщиностійкості.

4. Показано, що теплове розширення композитів $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ залежить від природи фазових складових, внутрішніх залишкових термомеханічних напружень, які виникають на границі розділу матриця-волокно під час охолодження від температури плавлення. Чим більше відрізняються коефіцієнти термічного розширення матриці і волокон, тим при вищих температурах вирівнюються теплові характеристики матричної фази і композиту.

5. Встановлено, що зміна модулю пружності і величини затухання звукових коливань в композиті $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ залежно від температури та кількості циклів нагрівання, зумовлена взаємодією пружних полів дефектів кристалічної будови та зникненням не стійких до впливу температури залишкових напружень, обумовлених дефектами структури.

6. Показано, що величина макронапружень в фазових складових композиту залежить від об'єму розплаву, що кристалізується, термічних градієнтів та відмінності теплових властивостей фазових складових. Більші мікронапруження в

кристалах (діаметром 8 мм) порівняно з частинками порошку (500 мкм) зумовлені величиною макронапружень.

7. Встановлено, що за температури відпалу, яка більша або дорівнює 1200°C зникають нерівноважні фази: $\text{La}_y\text{B}_{6\pm x}$ ($y \leq 1, x \leq 3$), $\text{TiB}_{2\pm x}$ ($x < 1$), і фазовий склад сплаву наближається до рівноважного евтектичного. Відпали при 1600°C зменшують залишкові внутрішні макро- і мікронапруження, вдосконалюють субструктуру матричної фази та призводять до збільшення мікротвердості в 1,2 рази та тріщиностійкості в 1,6 рази.

8. Застосування порошкових керамічних композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ з оголеними волокнами TiB_2 в якості зміцнюючої фази металевих матриць Al, Cu дозволило зберегти вихідний електроопір та підвищити міцність у 2-2,5 рази, порівняно з сплавами на основі міді та алюмінію і зберегти пластичність на рівні металів.

9. Встановлено величину макронапружень фазових складових керамічного композиту і їх вплив на механічні властивості металоматричних композиційних матеріалів. Показано, що пластична металева матриця та додаткові прошарки, що утворюються у металоматричних композитах слугують демпфером і дозволяють зняти залишкові макронапруження при холодному ізостатичному пресуванні.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Soloviova. T., Karasevskaya O. P., Vleugels J., Loboda P. I. Influence of annealing on crucible-free float zone melted $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. №729. P. 749–757. *Особистий внесок здобувача*: проведені дослідження по впливу відпалів на напружено-деформований стан матеріалів і механічні властивості (іноземне видання).

2. Акимов Г. Я., Соловьева Т. А., Лобода П. И., Прилипко С. Ю. Механическая активация кристаллизации аморфного бора и синтеза Al_3Ti при холодном изостатическом прессовании порошка состава $\text{B-Al-(LaB}_6\text{-TiB}_2\text{)}$. *Сверхтвёрдые материалы*. 2017. № 5. С. 58 – 65. *Особистий внесок здобувача*: проведені дослідження щодо впливу холодного ізостатичного пресування та спікання на фазовий склад матеріалів (входить до наукометричної бази даних Scopus).

3. Лобода П.И., Карасевська О.П., Соловйова Т.О. Напружено-деформований стан фазових складових в керамічному композиті $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. *Металофізика і новітні технології*. 2016. № 9, 38. P. 1249 – 1263. *Особистий внесок здобувача*: проведені дослідження впливу орієнтації завтравки на кристалографічну досконалість матричної фази у композитах $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (входить до наукометричної бази даних Scopus).

4. Акимов Г.Я., Соловьева Т.А., Лобода П.И., Карпец М.В. Влияние ХИП на формирование свойств эвтектических композиционных порошков $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2015. № 4-5. С. 11 – 15. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив холодного ізостатичного пресування на формування залишкових напружень у композитах, проведено змішування порошків, пресування, аналіз рентгенофазових і мікрорентгеноспектральних досліджень (іноземне видання).

5. Лобода П.І., Богомол Ю.І., **Соловйова Т.О.** Вплив механічних коливань на формування мікроструктури монокристалів та керамічних композитів під час вирощування з розплаву. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2013. №6. С. 65 – 72. *Особистий внесок здобувача*: проведено дослідження щодо впливу механічних коливань на формування структури та властивостей евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$.

6. **Soloviova T.O.**, Loboda P.I., Karasevska O.P., Samsonik I.V. Residual stresses and fracture toughness boride ceramic composites with monocrystalline matrix. *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. 2017. №3. P.115 – 119. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив орієнтації затравки на величину залишкових охолодження та надлишку бору на структуру та властивості евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (іноземне видання).

7. Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі гексабориду лантану методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99564 Україна, № u201414167; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив параметрів відцентрового плазмового розпилення на формування структури та фізико-технологічних властивостей порошків евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.

8. Спосіб отримання керамічних евтектичних порошків на основі карбіду бору методом відцентрового плазмового розпилення: пат. 99563 Україна, № u201414166; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив параметрів відцентрового плазмового розпилення на формування структури та фізико-технологічних властивостей порошків евтектичного сплаву $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$.

9. Loboda P. I., **Soloviova T. O.**, Bogomol Yu. I., Remizov D. O., Bilyi O. I. Effect of the Crystallization Kinetic Parameters on the Structure and Properties of a Eutectic Alloy of the $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ System. *Journal of Superhard Materials*. 2015. Vol. 37. №. 6. P. 394 – 401. *Особистий внесок здобувача*: досліджено вплив швидкості охолодження та надлишку бору на структуру та властивості евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$.

10. Самсонік І.В., Діба Д., **Соловйова Т.О.**, Карасевська О.П. Вплив залишкових напружень на тріщиностійкість керамічних боридних композитів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Збірка тез доповідей X міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих учених Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів. 20-21 квітня 2017 року, Київ, Україна. С. 129 – 131. *Особистий внесок здобувача*: виміряно мікротвердість, коефіцієнт тріщиностійкості, залишкові напруження та проаналізовані одержані результати.

11. **Соловйова Т.О.**, Лобода П.І. Одержання пластичного металокерамічного композиту із порошків надтвердих об'ємно армованих керамічних матеріалів // Досконалість зварювання – комплексний підхід: тези доп. IX Всеукр. наук. –техн. конф. Київ, Україна. 2015. С. 13. *Особистий внесок здобувача*: отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка до плавлення сумішей, вимірювання міцності на стиснення, фрактографічний аналіз, дослідження мікроструктури за допомогою оптичної мікроскопії.

12. **Соловьева Т.А.,** Лобода П.И., Акимов Г.Я. Влияние холодного изостатического прессования на свойства порошков армированных керамических материалов. Тезисы международной конференции «HighMatTech». Київ, Україна. 2015. С. 48. *Особистий внесок здобувача:* отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка сумішей порошків до холодного ізостатичного пресування, аналіз рентгенівських досліджень.

13. **Соловьева Т.А.,** Лобода П.И., Стовбун Ю.П. Структура и свойства металлокерамического композита системы $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2\text{-Al}$. Тезисы международной конференции «HighMatTech». Киев, Украина. 2015. С. 199. *Особистий внесок здобувача:* отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка сумішей порошків до просочування, вимірювання міцності на стиснення, аналіз рентгенівських досліджень.

14. **Соловьева Т.А.,** Лобода П.И., Богомол Ю.И. Определение тепловых характеристик монокристалла LaB_6 и композита $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Труды IV Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений». Киев, Украина. 2014. С. 23. *Особистий внесок здобувача:* підготовка кристалів композитів до вимірювання коефіцієнту термічного розширення, аналіз отриманих залежностей.

15. Лобода П.І., Карасевська О.П., **Соловйова Т.О.** Вплив відпалу на структуру композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем. Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України. Київ, Україна. 2016. С.145. *Особистий внесок здобувача:* вимірювання мікротвердості та тріщиностійкості до і після відпалу, проведення мікроструктурних досліджень, розрахунок макронапружень.

16. Акимов Г.Я., Лобода П.И., **Соловьева Т.А.,** Прилипко С. Ю. Фазовые превращения на поверхности сверхтвердой частицы $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ инициированные холодным изостатическим прессованием порошка состоящего из $(\text{LaB}_6\text{-TiB}_2)$, а также В и Al. VII Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2016). Минск, Беларусь. 2016. С. *Особистий внесок здобувача:* отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка сумішей порошків до холодного ізостатичного пресування, аналіз рентгенівських і мікроскопічних досліджень.

17. Лобода П.І., **Соловйова Т.О.** Клепко О.Ю., Попов О.Ю. Структура і властивості реакційно-спресованого керамічного композиту $\text{Al-Ti-B}_2\text{O}_3 - (\text{LaB}_6\text{-TiB}_2)$. V Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-5». Київ, Україна. 2015. С. 335. *Особистий внесок здобувача:* отримання зразків композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ у порошковому стані, підготовка сумішей порошків до гарячого пресування, аналіз рентгенівських і мікроструктурних досліджень, вимірювання міцності на стиснення.

АНОТАЦІЯ

Соловйова Т.О. Вплив мікроструктури та напружено-деформованого стану на фізико-механічні властивості композитів систем $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2\text{-Cu(Al)}$. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали. – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, 2018 р.

Дисертаційна робота присвячена встановленню впливу мікроструктури, напружено-деформованого стану фазових складових на механічні властивості армованих керамічних композиційних матеріалів та створенню на їх основі макрогетерогенних композитів з металевою матрицею поліфункціонального застосування.

Досліджено вплив концентраційного та кінетичного переохолодження, температури відпалу на морфологію, кристалографічну орієнтацію, напружено-деформований стан, фазовий склад та механічні властивості керамічних композитів систем $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$.

Проведені дослідження дозволили отримати відцентровим плазмовим розпиленням ізотропно-армований порошковий композит з меншим в 3 рази розміром армуючої складової TiB_2 , в 2-3 рази залишковими макронапруженнями, з стехіометричним фазовим складом, більш досконалою субструктурою на макрорівні та вищою на порядок міцністю, ніж композити, отримані спрямованою кристалізацією. Застосування отриманого порошкового керамічного композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ в якості зміцнюючої фази дозволило підвищити міцність металевих матриць у 2-2,5 рази і зберегти пластичність на рівні металів. При використанні порошкового композиту з витравленою матричною фазою LaB_6 , за рахунок армування границь зерен на межі розділу композит-металева матриця, міцність зростає більш ніж у 2 рази. Електроопір металоматричних композитів $\text{Cu-LaB}_6\text{-TiB}_2$ знаходиться на рівні міді.

Ключові слова: об'ємні, порошкові евтектичні керамічні композити, залишкові напруження, коефіцієнт термічного розширення, гексаборид лантану, фазовий склад, мікроструктура, субструктура, орієнтація, міцність, тріщиностійкість, мідь, алюміній, електроопір.

ABSTRACT

Soloviova T.O. Influence of microstructure and stress-strain state on the physical and mechanical properties of $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2\text{-Cu}$ (Al) systems. – The qualification scientific work presented as a manuscript.

The thesis for candidate degree of technical science on specialty 05.16.06 – powder metallurgy and composite materials. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2018.

The work is devoted to solving the actual scientific and technical problem - the creation of macroheterogenic composites of polyfunctional applications. In order to create new metal-ceramic composite materials for the manufacture of contact welding electrodes and maintaining high electrical conductivity, the possibility of creating copper and aluminum metal-ceramic composites with doping with their powder $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ composite material is considered. Given that the strength of materials is primarily determined by defects in the microstructure, it is important to find out the effects of the defects of the crystalline structure of the matrix phase and the material of the fibers on the mechanical

properties. Since the greatest defect is the grain boundaries, then the possibility of creating materials with reinforced grain boundaries is explored. It is important to find out the characteristics of these structural parameters and the possibility of strengthening the interphase boundaries, depending on the methods of obtaining composites of various bulk forms. Solving the problem of manufacturing reinforced ceramic materials can be realized by obtaining powders with an eutectic structure, which is a composite of ceramic matrix with regularly located monocrystalline fibers of another refractory compound. It was first established that under conditions of high-speed cooling from 10^2 to 10^5 °C /s during crystallization from the melt of the eutectic alloy of the LaB_6 -11wt.% TiB_2 with an excess of 1 wt.% boron, the diameter of the fibers of the reinforcing phase TiB_2 decreases in 4-5 times and their number increases by 2-2.5 times.

The influence of concentration and kinetic supercooling, annealing temperature on morphology, crystallographic orientation, stress-deformed state, phase composition and mechanical properties of ceramic composites of LaB_6 - TiB_2 , LaB_6 - ZrB_2 systems have been investigated. It was found that the overlay of mechanical vibrations on the crystal of the eutectic alloy during float zone melting affects the concentration of components in the melt before the growth front of the crystal and leads to the deviation of the matrix and fibers from the direction of growth given by the seed crystal and the even distribution of ZrB_2 fibers, an increase in the average diameter by $\sim 20\%$ and a change in their morphology.

It was shown, that the annealing at 1200°C, 1400°C and 1600°C reduces the amount of thermal stresses that are formed when cooled from the crystallization temperature due to the difference in the magnitude of the coefficients of the thermal expansion of the phase components of the reinforced composite materials of LaB_6 - TiB_2 , LaB_6 - ZrB_2 systems and LaB_6 - HfB_2 , and as a result of uneven cooling of the composite material. It is shown that the thermal expansion of LaB_6 - MeB_2 composites depends on the nature of the phase components and the internal residual thermo-mechanical stresses that arise at the boundary of the matrix-fiber section during cooling from the melting temperature. Moreover, the more different the coefficients of thermal expansion of the matrix and fibers, so at higher temperatures, the thermal characteristics of the matrix phase and the composite are aligned and the residual stresses in the composite is reduced. In this work by atomization obtained an isotropically-reinforced powdered composite with less in 3 times the size of the reinforcing component of TiB_2 , 2-3 times with residual macrostresses, with a stoichiometric phase composition, a better substructure at the macrolevel and a higher strength, than composites, obtained by directionally crystallization.

Application of the obtained LaB_6 - TiB_2 powdered ceramic composite, as a strengthening phase, has allowed increasing the strength of metal matrices in 2-2.5 times and maintaining plasticity as the metal. When using a powdered composite with an etched matrix phase LaB_6 , due to the reinforcement of the grain boundaries at the interface of the composite-metal matrix, the strength increases by more than 2 times. The electric resistance of the metal-matrix composites LaB_6 - TiB_2 -Cu is at the copper level.

Key words: bulk, powder eutectic ceramic composites, residual stresses, coefficient of thermal expansion, lanthanum hexaboride, phase composition, microstructure, substructure, orientation, strength, crack resistance, copper, aluminum, electric resistance.

АННОТАЦИЯ

Соловьева Т.А. Влияние микроструктуры и напряженно-деформированного состояния на физико-механические свойства композитов систем $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2\text{-Cu (Al)}$. - Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 - порошковая металлургия и композиционные материалы. - Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского", Киев, 2018.

Диссертация посвящена установлению влияния микроструктуры, напряженно-деформированного состояния фазовых составляющих на механические свойства армированных керамических композиционных материалов и созданию на их основе макрогетерогенных композитов с металлической матрицей полифункционального применения.

Исследовано влияние концентрационного и кинетического переохлаждения, температуры отжига на морфологию, кристаллографическую ориентацию, напряженно-деформированное состояние, фазовый состав и механические свойства керамических композитов систем $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$.

Проведенные исследования позволили получить центробежным плазменным распылением изотропно-армированный порошковый композит с меньшим в 3 раза размером армирующей составляющей TiB_2 , в 2-3 раза остаточными микронапряжениями и стехиометрическим фазовым составом, более совершенной субструктурой на макроуровне и выше на порядок прочностью, чем композиты, полученные направленной кристаллизацией. Применение полученного порошкового керамического композита $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ в качестве упрочняющей фазы позволило повысить прочность металлических матриц в 2-2,5 раза и сохранить пластичность на уровне металлов. При использовании порошкового композита с вытравлены матричной фазой LaB_6 , за счет армирования границ зерен на границе раздела композит-металлическая матрица, прочность возрастает более чем в 2 раза. Электросопротивление металоматричных композитов $\text{Cu-LaB}_6\text{-TiB}_2$ находится на уровне меди.

Ключевые слова: объемные порошковые эвтектические керамические композиты, остаточные напряжения, коэффициент термического расширения, гексаборид лантана, фазовый состав, микроструктура, субструктура, ориентация, прочность, трещиностойкость, медь, алюминий, электросопротивление.